4Pp115

三次元ペロブスカイト型金属固体における有効交換積分値の理論計算

（阪大院理[1]、名大院人情[2]）○大西拓[1]・山木大輔[2]・山口兆[1]

1.イントロダクション

これまでの研究では、強相関電子系の遷移金属固体の磁気的相互作用を検証するために、様々なクラスターモデルに対して、Broken-symmetry(BS)および Symmetry-adapted(SA)計算を実行してきた。CASCI や CASSCF 等の SA 計算が、物理量を定量的に求める際に望ましいとされているが、強相関電子系の大きなクラスターモデルに対して計算を実行するのは、heavy である。そこで、典型的な反強磁性的な二次元ペロブスカイトである K_2NiF_4に着目して、Hartree-Fock(HF)法をハイブリッドさせた密度汎関数法(HUDFT 法)を用いて、その有効性および妥当性を、有効交換積分値、自然軌道解析、電荷密度分布、スピン密度分布、化学指標の観点から検証した。その結果、UB2LYP 法が妥当な計算手法のひとつであることがわかった[1]。さらに、UB2LYP 法を用いて、ペロブスカイト型銅フッ化物である $KCuF_3$および K_2CuF_4の Jahn-Teller(JT)効果を検証した。クラスターモデルにおける JT 歪みの距離をΔとして、ポテンシャル曲線を描くと、Δの二次式でフィッテイングすることができた[2]。一次および二次の項は、それぞれ JT 歪みおよびトータルエネルギーに対応する。また、この結果は、JT 歪みの Q_2 モードに相当する[3]。そこで、HUDFT 法を用いて、$KNiF_3$ の三次元の磁気的相互作用を検証することを本研究の目的とする。

2.計算結果

$KNiF_3$ の三次元反強磁性的相互作用を検証するために、8核クラスターモデルを構築し(Fig.1)、UB2LYP 法を用いて計算を実行した。有効交換積分値は、このクラスターモデルにおける LS 状態と HS 状態のエネルギーの差をとることにより、式(1)を用いて求めることができる。

$$J_{ab} = \frac{{}^{LS}E - {}^{HS}E}{{}^{HS}\langle s^2 \rangle - {}^{LS}\langle s^2 \rangle + m_{LS}{}^{LS}\langle\uparrow\downarrow\rangle - m_{HS}{}^{HS}\langle\uparrow\uparrow\rangle} \quad (1)$$

ここで、E、$\langle s^2 \rangle$、m_{LS}、m_{HS} は、それぞれトータルエネルギー、スピン角運動量の二乗、低スピン相関の個数の二倍、高スピン相関の個数の二倍をさす。さらに、$KNiF_3$ の 8 核クラスターモデルの場合、$\langle\uparrow\downarrow\rangle$=-1、$\langle\uparrow\uparrow\rangle$=1 であり、$m_{LS}$=$m_{HS}$=8 である。これにより、$J_{ab}$ 値を求めると、-35.6cm^{-1} となる(実験値: -30.6cm^{-1})。計算結果の詳細は当日に発表する。

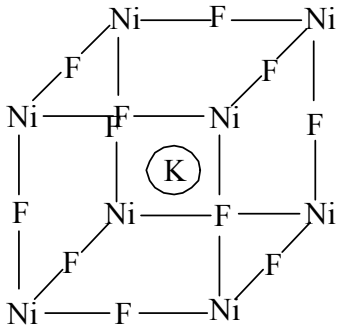

Fig.1. 8 核クラスターモデル

References

[1]T. Onishi, D. Yamaki, K. Yamaguchi, and Y. Takano, J. Chem. Phys. **118**, 9747 (2003).

[2]T. Onishi, and K. Yamaguchi, J. Chem. Phys., submitted.

[3]J. Kanamori, J. Appl. Phys. **31**, 14S (1961).